

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G21C7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 28556 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ; DECROIX GUY MARC (FR); GOSSET DOMIN) 8 December 1994 (1994-12-08) the whole document	1-19, 21, 23, 24
A	EP 0 359 683 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 21 March 1990 (1990-03-21) claims 1, 8-10, 14; examples 1, 2	1, 3-24
A	DATABASE WPI Week 9102 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-012861 XP002117280 & SE 8 901 091 A (ABB ATOM AB), 30 September 1990 (1990-09-30) abstract	1, 3-10, 13-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2000

Date of mailing of the international search report

03/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deroubaix, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/00521

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 8805 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-031544 XP002117281 & JP 62 289792 A (TOSHIBA KK), 16 December 1987 (1987-12-16) abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1, 13, 14
A	<p>DATABASE WPI Week 8740 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-280513 XP002117282 & JP 62 194497 A (NIPPON KAKU NENRYO), 26 August 1987 (1987-08-26) abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1, 13, 14
A	<p>EP 0 087 926 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 7 September 1983 (1983-09-07) claims 1, 2, 4, 5; figure 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1, 3-10, 13-21
A	<p>EP 0 087 927 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 7 September 1983 (1983-09-07) claims 1-3, 6-12; figure 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1, 3-10, 13-24

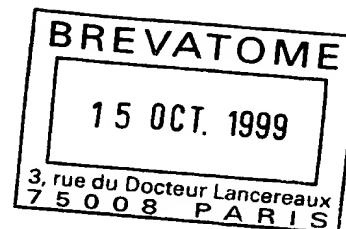
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 00/00521

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9428556	A	08-12-1994	FR 2705823 A	02-12-1994
			CA 2140556 A	08-12-1994
			DE 69408095 D	26-02-1998
			DE 69408095 T	23-07-1998
			EP 0653094 A	17-05-1995
			ES 2113659 T	01-05-1998
			JP 7509568 T	19-10-1995
			US 5590393 A	31-12-1996
EP 0359683	A	21-03-1990	FR 2636466 A	16-03-1990
			DE 68908308 D	16-09-1993
			DE 68908308 T	24-02-1994
			ES 2043076 T	16-12-1993
			JP 1969995 C	18-09-1995
			JP 2108999 A	20-04-1990
			JP 6103352 B	14-12-1994
			US 5242622 A	07-09-1993
SE 8901091	A	30-09-1990	SE 500610 C	25-07-1994
JP 62289792	A	16-12-1987	NONE	
JP 62194497	A	26-08-1987	NONE	
EP 0087926	A	07-09-1983	US 4566989 A	28-01-1986
			BE 896034 A	25-08-1983
			CA 1188502 A	11-06-1985
			DE 3376909 D	07-07-1988
			ES 520139 D	01-06-1984
			ES 8405548 A	16-09-1984
			FR 2522434 A	02-09-1983
			JP 1056399 B	29-11-1989
			JP 1569915 C	10-07-1990
			JP 58161970 A	26-09-1983
			KR 9109192 B	04-11-1991
			ZA 8300621 A	28-12-1983
EP 0087927	A	07-09-1983	US 4826630 A	02-05-1989
			BE 896033 A	25-08-1983
			CA 1188501 A	11-06-1985
			DE 3376910 D	07-07-1988
			ES 520138 D	01-06-1984
			ES 8405547 A	16-09-1984
			FR 2522435 A	02-09-1983
			JP 1056400 B	29-11-1989
			JP 1569917 C	10-07-1990
			JP 58156574 A	17-09-1983
			KR 9200288 B	11-01-1992



BREVATOME

3 RUE DU DOCTEUR LANCEREAUX
75008 PARIS

DEMANDE DE : BREVET
 NO : 9902631000 DU 03/03/99
 V/REF. : B 13177.3/EE BD 1256

PARIS, LE 14 OCTOBRE 1999

NOTIFICATION D'UN RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE
 AVEC REPONSE OBLIGATOIRE

Messieurs,

J'ai l'honneur de vous adresser, en annexe, le rapport de recherche préliminaire établi conformément à l'article R.612-57 du code de la propriété intellectuelle, citant les documents qui peuvent être pris en considération pour apprécier la nouveauté et l'activité inventive de l'invention, objet de votre demande.

Selon l'article R.612-59 du code précité, vous disposez d'un délai de **3 mois** à compter de la date de réception de ce rapport de recherche préliminaire pour y répondre par écrit. Avant l'expiration de ce délai, celui-ci peut être renouvelé une fois sur votre requête.

Suivant la catégorie des documents cités, vous pouvez être tenu à une obligation de réponse (par exemple, si le rapport de recherche préliminaire mentionne des documents de catégorie **X ou Y**). Dans ce cas, un papillon **rouge** est apposé sur cette lettre et le défaut de réponse entraînera le rejet de la demande. Dans le cas contraire, ce papillon est **jaune**.

Dans tous les cas, il est de votre intérêt en élaborant votre réponse, de tenir compte de tous les documents cités.

Selon les articles R.612-58 et R.612-60 du code précité, votre réponse peut consister :

- soit en de nouvelles revendications (en 3 exemplaires). Dans ce cas, vous devez signaler les changements apportés aux revendications initiales. Vous pouvez y joindre des observations qui mettent en évidence les caractéristiques techniques de ces nouvelles revendications qui échappent à l'opposabilité des antériorités citées.
- soit seulement en des observations qui ont alors pour objet de discuter l'opposabilité des antériorités citées.

Veuillez agréer l'expression de ma considération distinguée.

Pour le Directeur général de l'Institut national
de la propriété industrielle

Le Chef du département des brevets


Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIÈGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

Translation of Category of Cited Documents in the attached foreign language Search Report:

- X:** particularly relevant if taken alone
 - Y:** particularly relevant if combined with another document of the same category
 - A:** relevant to at least one claim or as technological background
 - O:** non-written disclosure
 - P:** intermediate document
 - T:** theory or principle underlying the invention
 - E:** document entitled to a date prior to the filing date but which was not published until the filing date or a later date
 - D:** document cited in the application
 - L:** document cited for other reasons
-

&: member of the same patent family, corresponding document

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
nationalFA 573589
FR 9902631

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X A	WO 94 28556 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ; DECROIX GUY MARC (FR); GOSSET DOMIN) 8 décembre 1994 (1994-12-08) * le document en entier *	1, 2, 14-16, 24 3-13, 17-20, 22, 25, 26
X A	EP 0 359 683 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 21 mars 1990 (1990-03-21) * revendications 1, 8-10, 14; exemples 1, 2 *	1, 13, 14 3-12, 15-26
X A	DATABASE WPI Week 9102 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-012861 XP002117280 & SE 8 901 091 A (ABB ATOM AB), 30 septembre 1990 (1990-09-30) * abrégé *	1, 14, 15
X A	DATABASE WPI Week 8805 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-031544 XP002117281 & JP 62 289792 A (TOSHIBA KK), 16 décembre 1987 (1987-12-16) * abrégé *	3-11, 16-20 1, 14 15
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		G21C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
1 octobre 1999		Deroubaix, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

EP0 FORM 1503 03.82 (P04C13)

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
nationalFA 573589
FR 9902631

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	DATABASE WPI Week 8740 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-280513 XP002117282 & JP 62 194497 A (NIPPON KAKU NENRYO), 26 août 1987 (1987-08-26) * abrégé *	1, 14
A	---	15
X	EP 0 087 926 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 7 septembre 1983 (1983-09-07) * revendications 1,2,4,5; figure 1 *	1, 14
A	---	3-11, 15-22
X	EP 0 087 927 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 7 septembre 1983 (1983-09-07) * revendications 1-3,6-12; figure 2 *	1, 14
A	-----	3-11, 15-25
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
1 octobre 1999		Deroubaix, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO.**

FA 573589
FR 9902631

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

01-10-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9428556 A	08-12-1994	FR 2705823 A	02-12-1994
		CA 2140556 A	08-12-1994
		DE 69408095 D	26-02-1998
		DE 69408095 T	23-07-1998
		EP 0653094 A	17-05-1995
		ES 2113659 T	01-05-1998
		JP 7509568 T	19-10-1995
		US 5590393 A	31-12-1996
EP 0359683 A	21-03-1990	FR 2636466 A	16-03-1990
		DE 68908308 T	24-02-1994
		ES 2043076 T	16-12-1993
		JP 1969995 C	18-09-1995
		JP 2108999 A	20-04-1990
		JP 6103352 B	14-12-1994
		US 5242622 A	07-09-1993
SE 8901091 A	30-09-1990	SE 500610 C	25-07-1994
JP 62289792 A	16-12-1987	AUCUN	
JP 62194497 A	26-08-1987	AUCUN	
EP 0087926 A	07-09-1983	US 4566989 A	28-01-1986
		BE 896034 A	25-08-1983
		CA 1188502 A	11-06-1985
		DE 3376909 A	07-07-1988
		ES 520139 A	01-06-1984
		FR 2522434 A	02-09-1983
		JP 1056399 B	29-11-1989
		JP 1569915 C	10-07-1990
		JP 58161970 A	26-09-1983
		ZA 8300621 A	28-12-1983
EP 0087927 A	07-09-1983	US 4826630 A	02-05-1989
		BE 896033 A	25-08-1983
		CA 1188501 A	11-06-1985
		DE 3376910 A	07-07-1988
		ES 520138 A	01-06-1984
		FR 2522435 A	02-09-1983
		JP 1056400 B	29-11-1989
		JP 1569917 C	10-07-1990
		JP 58156574 A	17-09-1983

EPO FORM P0465

Translation

09/926100

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference B 13177.3 EE	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/00521	International filing date (day/month/year) 02 March 2000 (02.03.00)	Priority date (day/month/year) 03 March 1999 (03.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G21C 7/24		
Applicant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 10 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

RECEIVED
APR 26 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 18 September 2000 (18.09.00)	Date of completion of this report 03 July 2001 (03.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/00521

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-5,7-11,13-16,21-30, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages 6,6a,12,18-20, filed with the letter of 06 March 2001 (06.03.2001),
pages 17, filed with the letter of 15 May 2001 (15.05.2001).

☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-12, filed with the letter of 03 May 2001 (03.05.2001),
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☒ the drawings, sheets/fig 1/2.2/2, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/00521

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-11; 12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-11; 12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 359 683

D2: WO-A-94/28556, which have been described and summarized in the description, page 6, line 3.

1. NOVELTY

Document D1, which is considered the prior art closest to the subject matter of Claim 1, describes (cf. abstract; description, column 1, lines 4-13 and line 40 to column 2, line 50; column 4, lines 58-60; column 5, lines 4-17 and Claim 1) a method for producing a neutron-absorbing material including boron carbide B₄C and hafnium Hf, and the product obtained by said method.

The subject matter of Claim 1 differs from the known method by virtue of the features of Claim 1, lines 6-17.

The subject matter of Claims 1-11 and 12 is therefore novel (PCT Article 33(2)).

2. INVENTIVE STEP (problem-solution)

2.1 Problem

The problems addressed by the present invention, bearing in mind the prior art considered by the applicant in the description, namely the studies carried out on boron carbide B_4C as a neutron-absorbing material, are mentioned in the description on page 3, line 10 to page 5, line 24, and the subject matter of the present application is specified in the description on page 5, line 25 to page 6, line 2. The problem is that of producing a neutron-absorbing material that has, in addition to the features already achieved in the prior art indicated in the description, a weak Young module and thermal expansion coefficient, as well as high thermal conductivity, tenacity, crack propagation resistance and damage resistance.

The objective technical problem was therefore that of modifying or adapting the prior art shown in D1 or D2 with a view to improving the above-cited physical properties of the composite material.

2.2 Solution

The solution is found in the method of Claim 1 with the steps thereof disclosed on lines 6-17, and particularly as characterized on lines 14-17.

2.3 Assessment

None of the available documents cited in the search report, in particular D1 and D2, relates to the objective problem posed in the present application, or describes or suggests to a person skilled in the art the combination of features of Claim 1: *inter alia*, the feature whereby the sintering relates to a uniform mixture of boron carbide powder and hafnium powder, and particularly the feature of the

characterizing part thereof, namely the sintering pressure being applied before the temperature of the uniform mixture of powders has reached the mixture sintering reaction temperature. This feature confers the following improved physical properties, particularly on the resulting composite material:

- a relative density of the composite material of up to 99% (see Example 2, starting on page 16; Table 1, page 17; page 18, lines 1-10 and Figure 1, curve 6 to be compared with curves 1 and 2);
- pseudo-plastic and dissipative properties (cf. Example 3, Table 3 and Figure 2, to be compared with Figure 5 of D2) and
- greater crack propagation resistance, greater material tenacity, and geometric integrity regardless of major damage or damage resistance (cf. Example 4, starting from page 25; page 29, lines 1-10, Table 4 and Figure 4).

Documents D1 and/or D2 do not contain clear teaching that leads or could lead a person skilled in the art, confronted with the objective problem posed in the present application, to modify or adapt the prior art, which is supposed to be shown in D1 and D2, in order to apply the sintering pressure before the temperature of the uniform mixture of powders has reached the mixture sintering reaction temperature.

D2 specifies (cf. page 5, lines 13-15) that the sintering temperature and duration are selected in order to achieve the desired final density of greater than 90% of the theoretical density. However, the maximum density achieved in said document is 96% (cf. page 6, lines 31-34) instead of

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/00521

99% as in the present application.

- 2.4 Therefore, the subject matter of Claim 1 and Claims 2-11, which are directly or indirectly dependent thereon, and independent product Claim 12, achieved using a method according to any one of Claims 1-11, involves an inventive step (PCT Article 33(3)).

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. The subject matter of Claim 1 does not appear to be correctly, i.e. closely, delimited relative to the prior art as disclosed in document D1 (PCT Rule 6.3(b)).
2. In Table 3 of page 24, on the right-hand side, a possible material error in the heading "Elongation at the rupture 10^{-6} Pa" should be verified or, if necessary, rectified.
3. The description is not in line with the valid claims, contrary to PCT Rule 5.1(a)(iii).

Observation regarding PCT Article 34(2)(b)

Following an objection raised in the first written opinion, the applicant amended the originally filed claims.

Claims 1-13 as originally filed have been deleted. Claims 14-24 have been renumbered as Claims 1-11, respectively, and the new independent Claim 12, the subject matter of which is a neutron-absorbing material including boron carbide B_4C and hafnium diboride HfB_2 , is supported by the description as originally filed, page 19, Table 2 and page 20, lines 3-18 (change of the chemical composition of the material during sintering).

The present application including Claims 1-12 therefore meets the requirements of PCT Article 34(2)(b).

THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE
ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT :

AMENDED SHEETS (Pages 5, 5a, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 19, 29, 30 & 31).

fracture of the cladding which itself is subject to weakening firstly by fast neutron radiation and secondly by the diffusion of a certain amount of boron and carbon derived from the absorbent material.

5 These two modes of critical cracking are macroscopic crack phenomena with imposed strain.

It is therefore necessary to develop a neutron absorbent material which may be used in these two types of reactors.

10 This material therefore, in addition to the above-mentioned properties of a low Young's modulus and a low coefficient of thermal expansion, must offer high heat conductivity, toughness, resistance to crack propagation and resistance to mechanical damage.

15

DISCLOSURE OF THE INVENTION

The purpose of the present invention is precisely to remedy the above-mentioned disadvantages and to provide a neutron absorbent material having all the
20 required properties, in particular for its use in control rods for a nuclear reactor.

The neutron absorbent material of the present invention is characterized in that it contains boron carbide and hafnium, in particular it may contain boron
25 carbide and hafnium diboride.

According to the invention, the boron may account for at least approximately 65% by atoms of the material, for example approximately 72% by atoms of the material.

30 According to the invention, the hafnium may account for up to approximately 18% by atoms of the

fragile crack behaviour with intragranular cracking. For the composite material of the invention, crack behaviour showed phenomena of repeated crack blocking, phenomena of crack deflection, and crack bridging phenomena in the composite structure of the material of the invention. The result was resistance to crack propagation and toughness of the composition material of the present invention that was greater than that of pure boron carbide. This result also shows an R curve effect exhibited by the composite material of the present invention through the double torsion test.

A further advantage of the invention was shown by heat gradient cracking tests on sample disks of pure pore carbide and sample disks of the material of the present invention. These tests showed solely fragile cracking and instantaneous intragranular cracking with the pure boron carbide material. Pure boron carbide cannot withstand a heat gradient representing the heat gradient which occurs under radiation in a fast neutron reactor. This is due to the thermo-mechanical stresses induced by the heat gradient which exceed the crack propagation resistance of pure boron carbide and causes fragmentation of the sample of pure boron carbide. With the composite material of the present invention, cracks also occurred in the sample disks but they were blocked by the structure of the material of the invention. The sample disks of the composite material of the present invention remained in a single piece. The cracks were shorter as their growth was blocked by the presence of agglomerates of hafnium boride which limited their propagation. This result is the effect of the heat

Another advantage of the material of the invention is that it maintains its geometrical intactness despite major mechanical damage. For the composite material of the invention does not fragment when subjected to a strong heat gradient, swelling, microfracturing or cracking.

A further advantage according to the invention was demonstrated by biaxial bending tests performed on sample disks of pure boron carbide material. These tests showed that the fracture behaviour of pure boron carbide was solely fragile, leading to fragmentation of the material. With the composite material of the invention, fracture behaviour is pseudo-plastic and dissipating: it does not lead to fragmentation of the composite material of the invention which, after mechanical damage, remains in a single block even if microfractured or cracked. This result indicates a Young's modulus of the composite material of the present invention that is lower than that of pure boron carbide, to an elongation to fracture of the composite material of the present invention that is greater than that of pure boron carbide, and to a Weibull's modulus of the composite material of the present invention that is greater than that of pure boron carbide, and hence indicates lesser dispersion of fracture probability in relation to a given stress which may occur in the material.

Another advantage of the invention was shown by comparative double-torsion tests on sample plates of pure boron carbide and a material of the invention. These tests showed pure boron carbide to have solely

Under the same conditions as in example 1, different mixtures of boron carbide and hafnium powders were sintered with different sintering cycles.

The sintering cycle may be defined by a certain
5 number of parameters:

- sintering temperature: this is the maximum temperature reached during sintering, chosen to obtain the density, the composition and the morphology of the composite of the invention,
- 10 - sintering time: the time during which the mixture is maintained at sintering temperature,
- sintering pressure: the pressure applied to the mixture during the sintering time,
- pressurizing temperature of the mixture; the
15 temperature at which the pressure is applied to the mixture.

For each of these sintering operations, the density of the composite material obtained was measured and its composition successively identified by X-ray
20 diffraction after sintering the composite.

For each mixture a relative density (rd) was measured as a percentage of the composite material obtained after sintering, by calculating the ratio of the measured density and the theoretical density after
25 sintering.

Table 1 below groups together the results of this example.

Table 1

Sintering temperature in °C		1000	1200	1300	1400	1800	1900	2000
Pressurizing at sinter temperature and sintering pressure of 60 MPa	rd as %	58	60	61	-	67	-	70
Pressurizing at sinter temperature and sintering pressure of 110 MPa	rd as %	-	65	-	68	-	80	83
Pressurizing at 800°C and sintering pressure of 92 MPa	rd as %	-	68	69	-	85	-	99

In figure 1, the values of table 1 are plotted to form a relative density graph as a % of composite material relative to sintering temperature, with 60 MPa sinter pressure applied at sinter temperature: curve denoted 2, with 110 MPa sinter pressure applied at sinter temperature: curve denoted 4, and finally with low temperature pressurization at 800°C with a sinter pressure of 92 MPa: curve denoted 6.

This figure shows the influence of the sinter cycle parameters on the sintering temperature of a mixture of boron carbide and hafnium according to the invention.

The results of this example generally show that the temperature at which pressure is applied to the mixture may be essential to obtain the composite of the invention having relative densities varying between 80 and 99% of the theoretical density of the initial mixture after reactive sintering.

Different composite materials of the invention were analysed by X-ray diffraction. These composite materials were obtained with pressurization at low temperature and a sintering pressure of 92 MPa for increasing sinter temperatures: 1000°C, 1200°C, 1400°C,

1800°C, 1900°C and 2000°C. Analysis of X-ray diffraction spectra made it possible to follow the changes in the chemical composition of the composite of the invention in relation to sintering temperature. With this analysis, the different phases present in the composite of the invention could be identified in order to obtain the most favourable chemical composition for improved performance under neutron radiation.

The results are summarized in table 2 below:

10

Table 2

Sinter temperature in °C	Type of phases present in the composite material of the invention
1000	Boron carbide B ₄ C Hafnium Hf Hafnium monoboride HfB Hafnium carbide HfC Hafnium diboride HfB ₂
1200	Boron carbide B ₄ C Hafnium Hf Hafnium diboride HfB ₂ Hafnium monoboride HfB Hafnium carbide HfC Carbon C
1400	Boron carbide B ₄ C Hafnium diboride HfB ₂ Hafnium monoboride HfB Hafnium Hf Hafnium carbide HfC Carbon C
1800	Boron carbide B ₄ C Hafnium diboride HfB ₂ Hafnium monoboride HfB Carbon C traces: Hafnium Hf Hafnium carbide HfC
1900	Boron carbide B ₄ C Hafnium diboride HfB ₂ Carbon C traces: Hafnium monoboride HfB

2000	Boron carbide B_4C Hafnium diboride HfB_2 Carbon C
------	--

These results show in particular that a temperature of $1800^{\circ}C$ must be reached to obtain a composite material associating the advantages of a boron carbide phase and hafnium diboride phase.

These results generally show that, at the outset, when the conditions of thermal contact between the two boron carbide and hafnium phases in the initial mixture of powders are in accordance with those of the present invention, a set of chemical reactions occurs during sintering which involves changes in the chemical composition of the material of the invention.

A further effect brought by the mode of sintering the composite material of the invention is the structure which forms during sintering. It is in the form of a matrix of boron carbide and agglomerates of a hafnium boride phase which imparts improved heat conductivity to the material and improved fracture and crack behaviour as described in particular in examples 3 and 4 below.

Example 3: Evaluation of the resistance to mechanical damage of a composite material according to the invention.

Ultimate stress is the macroscopic magnitude characterizing the yield strength of a material. It is the critical value of the maximum stress calculated on a test-piece of the material under consideration. This ultimate stress is related to critical defects involved

in the yield of the structure according to Griffith's theory.

Elongation to fracture is the macroscopic magnitude which represents the elongation or strain of a test-piece when fracture of the latter occurs, that is to say when the ultimate stress is reached.

Young's modulus is the macroscopic magnitude characterizing the elasticity of a homogeneous, isotropic material. When characterizing a material, Young's modulus of the material is the ratio of the stress calculated in the material to corresponding strain. Young's modulus is also the sloping straight line representing stress evolution calculated in a sample and the measured corresponding strain.

The biaxial bending test chosen in our case was used to test a material under planar stress whose test-pieces are in the form of disks of narrow thickness (thin plate theory). Load is transmitted via a central bead (point contact) on the upper surface of the test-piece of the material to be tested. With this configuration, it is possible to obtain an axisymmetrical area of uniform stresses at the centre of the test-piece of material to be tested. The test-piece is supported by three beads distributed around a circle whose centre is positioned in the extension of the load line. The test has the advantages of easy, reliable test-piece preparation, low experimental dispersion of measurements (reduced edge effects and uniform load area) and of material testing in biaxial mode.

CLAIMS

1. Neutron absorbent material, containing boron carbide and hafnium, characterized in that the boron represents at least approximately 65% by atoms of the material.

5

2. Neutron absorbent material containing boron carbide and hafnium diboride, characterized in that the boron represents at least approximately 65% by atoms of the material.

10

3. Neutron absorbent material according to claim 1 or 2, in which the boron represents approximately 72% by atoms of the material.

15 4. Material according to claim 1 or 2, in which the hafnium represents up to approximately 18% by atoms of the material.

20 5. Material according to claim 1 or 2, in which the hafnium represents approximately 10% by atoms of the material.

25 6. Material according to any of the preceding claims, in which the boron carbide is in the form of particles having a diameter of up to approximately 50 μm .

7. Material according to any of the preceding claims, in which the hafnium is in the form of

agglomerates of hafnium boride having a size ranging up to approximately 500 μm .

8. Material according to claim 7, in which the size of the agglomerates ranges up to approximately 250 μm .

9. Material according to claim 1 or 2, having a density of approximately 2870 to 6800 kg/m^3 .

10. Material according to claim 1 or 2, having a density of approximately 3220 to 5700 kg/cm^3 .

11. Material according to claim 1 or 2, also containing carbon and/or traces of hafnium carbide.

12. Material according to claim 1, 2 or 11, also containing zirconium representing up to approximately 4% by weight of the hafnium fraction.

13. Control rod for a nuclear reactor containing a neutron absorbent material according to any of claims 1 to 12.

14. Process for manufacturing a neutron absorbent material, said material being a composite material containing boron carbide and hafnium, comprising the following steps:

- adding hafnium powder to a powder of boron carbide,
- mixing the boron carbide powder and the hafnium powder such as to obtain a homogeneous mixture, and

- sintering the homogeneous mixture at sufficient sintering pressure and temperature to obtain a composite material, characterized in that the sintering pressure is applied
5 before the temperature of the homogeneous mixture of the powders reaches the sinter reaction temperature of said mixture.

15 15. Process according to claim 14, in which up to approximately 40% by volume of hafnium is added, the homogeneous mixture of the boron carbide and hafnium powders representing 100% by volume.

15 16. Process according to claim 14, in which approximately 25% by volume of hafnium is added, the homogeneous mixture of the boron carbide and hafnium powders representing 100% by volume.

20 17. Process according to any of claims 14 to 16, in which the grain size of the boron carbide powder ranges up to approximately 50 μm .

25 18. Process according to any of claims 14 to 17, in which the grain size of the hafnium powder ranges up to approximately 20 μm .

30 19. Process according to any of claims 14 to 17, in which the grain size of the hafnium powder ranges up to approximately 10 μm .

20. Process according to claim 14, in which the mixture of boron carbide and hafnium powders is made by applying ultrasound to a paste containing said powders dispersed in a dispersion liquid.

5

21. Process according to claim 14, in which the homogeneous mixture is sintered in a vacuum or in an atmosphere formed of a neutral gas.

10

22. Process according to claim 14 or 19, in which the homogeneous mixture is sintered in a graphite mould lined with a graphite sheet.

15

23. Process according to any of the preceding claims, in which the mixture is sintered at a temperature of approximately 1800°C to 2100°C, at a pressure of around 70 to 110MPa for a period of approximately 15 to 90 minutes.

20

24. Process according to any of the preceding claims, in which the mixture is sintered at a temperature of approximately 2000°C at a pressure of around 92 MPa for a period of approximately 1 hour.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DES TERMES, Monique
Brevatome
03, rue du Docteur Lancereaux
F-75008 Paris
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 03 avril 2000 (03.04.00)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B 13177.3 EE	
Demande internationale no PCT/FR00/00521	Date du dépôt international (jour/mois/année) 02 mars 2000 (02.03.00)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 03 mars 1999 (03.03.99)
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc	

1. La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
3. Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
4. Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou</u> <u>office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du</u> <u>document de priorité</u>
03 mars 1999 (03.03.99)	99/02631	FR	27 mars 2000 (27.03.00)

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé: Philippe Bécamel
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DES TERMES, Monique
Brevatome
3, rue du Docteur Lancereaux
F-75008 Paris
FRANCE

BREVATOME

15 SEP. 2000

3, rue du Docteur Lancereaux
75008 PARIS

Date d'expédition (jour/mois/année) 08 septembre 2000 (08.09.00)		AVIS IMPORTANT	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B 13177.3 EE			
Demande internationale no PCT/FR00/00521	Date du dépôt international (jour/mois/année) 02 mars 2000 (02.03.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 03 mars 1999 (03.03.99)	
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc			

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
EP,JP,RU

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 08 septembre 2000 (08.09.00) sous le numéro WO 00/52704

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé J. Zahra no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G21C7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 28556 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ;DECROIX GUY MARC (FR); GOSSET DOMIN) 8 December 1994 (1994-12-08) the whole document ---	1-19,21, 23,24
A	EP 0 359 683 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 21 March 1990 (1990-03-21) claims 1,8-10,14; examples 1,2 ---	1,3-24
A	DATABASE WPI Week 9102 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-012861 XP002117280 & SE 8 901 091 A (ABB ATOM AB), 30 September 1990 (1990-09-30) abstract --- -/-	1,3-10, 13-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2000

Date of mailing of the international search report

03/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deroubaix, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/00521

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 8805 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-031544 XP002117281 & JP 62 289792 A (TOSHIBA KK), 16 December 1987 (1987-12-16) abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1, 13, 14
A	<p>DATABASE WPI Week 8740 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-280513 XP002117282 & JP 62 194497 A (NIPPON KAKU NENRYO), 26 August 1987 (1987-08-26) abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1, 13, 14
A	<p>EP 0 087 926 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 7 September 1983 (1983-09-07) claims 1,2,4,5; figure 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,3-10, 13-21
A	<p>EP 0 087 927 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 7 September 1983 (1983-09-07) claims 1-3,6-12; figure 2</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,3-10, 13-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 00/00521

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9428556	A	08-12-1994	FR 2705823 A	02-12-1994
			CA 2140556 A	08-12-1994
			DE 69408095 D	26-02-1998
			DE 69408095 T	23-07-1998
			EP 0653094 A	17-05-1995
			ES 2113659 T	01-05-1998
			JP 7509568 T	19-10-1995
			US 5590393 A	31-12-1996
EP 0359683	A	21-03-1990	FR 2636466 A	16-03-1990
			DE 68908308 D	16-09-1993
			DE 68908308 T	24-02-1994
			ES 2043076 T	16-12-1993
			JP 1969995 C	18-09-1995
			JP 2108999 A	20-04-1990
			JP 6103352 B	14-12-1994
			US 5242622 A	07-09-1993
SE 8901091	A	30-09-1990	SE 500610 C	25-07-1994
JP 62289792	A	16-12-1987	NONE	
JP 62194497	A	26-08-1987	NONE	
EP 0087926	A	07-09-1983	US 4566989 A	28-01-1986
			BE 896034 A	25-08-1983
			CA 1188502 A	11-06-1985
			DE 3376909 D	07-07-1988
			ES 520139 D	01-06-1984
			ES 8405548 A	16-09-1984
			FR 2522434 A	02-09-1983
			JP 1056399 B	29-11-1989
			JP 1569915 C	10-07-1990
			JP 58161970 A	26-09-1983
			KR 9109192 B	04-11-1991
			ZA 8300621 A	28-12-1983
EP 0087927	A	07-09-1983	US 4826630 A	02-05-1989
			BE 896033 A	25-08-1983
			CA 1188501 A	11-06-1985
			DE 3376910 D	07-07-1988
			ES 520138 D	01-06-1984
			ES 8405547 A	16-09-1984
			FR 2522435 A	02-09-1983
			JP 1056400 B	29-11-1989
			JP 1569917 C	10-07-1990
			JP 58156574 A	17-09-1983
			KR 9200288 B	11-01-1992

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B 13177.3 EE	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 00521	Date du dépôt international (jour/mois/année) 02/03/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 03/03/1999
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 4 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☐ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☒ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.

Cadre III TEXTE DE L'ABREGE (suite du point 5 de la première feuille)

Le matériau absorbant neutronique de l'invention est un matériau présentant une grande résistance à l'endommagement mécanique et plus particulièrement une grande résistance à la propagation des fissures.

Ce matériau est à base de carbure de bore et de hafnium sous forme de poudres de granulométrie fines.

Le procédé de fabrication permet d'obtenir, par frittage réactif des deux poudres, un matériau à base de carbure de bore présentant des strates de borure de hafnium. Il comprend une étape consistant à mélanger du carbure de bore et du hafnium et une étape de frittage réactif du mélange obtenu.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PC 00/00521

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 G21C7/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 94 28556 A (COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ; DECROIX GUY MARC (FR); GOSSET DOMIN) 8 décembre 1994 (1994-12-08) le document en entier ---	1-19, 21, 23, 24
A	EP 0 359 683 A (CEZUS CO EUROP ZIRCONIUM) 21 mars 1990 (1990-03-21) revendications 1, 8-10, 14; exemples 1, 2 ---	1, 3-24
A	DATABASE WPI Week 9102 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-012861 XP002117280 & SE 8 901 091 A (ABB ATOM AB), 30 septembre 1990 (1990-09-30) abrégé --- -/-	1, 3-10, 13-19

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/07/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deroubaix, P

PC 00/00521

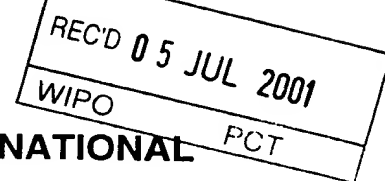
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/00521

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9428556	A	08-12-1994	FR 2705823 A	02-12-1994
			CA 2140556 A	08-12-1994
			DE 69408095 D	26-02-1998
			DE 69408095 T	23-07-1998
			EP 0653094 A	17-05-1995
			ES 2113659 T	01-05-1998
			JP 7509568 T	19-10-1995
			US 5590393 A	31-12-1996
EP 0359683	A	21-03-1990	FR 2636466 A	16-03-1990
			DE 68908308 D	16-09-1993
			DE 68908308 T	24-02-1994
			ES 2043076 T	16-12-1993
			JP 1969995 C	18-09-1995
			JP 2108999 A	20-04-1990
			JP 6103352 B	14-12-1994
			US 5242622 A	07-09-1993
SE 8901091	A	30-09-1990	SE 500610 C	25-07-1994
JP 62289792	A	16-12-1987	NONE	
JP 62194497	A	26-08-1987	NONE	
EP 0087926	A	07-09-1983	US 4566989 A	28-01-1986
			BE 896034 A	25-08-1983
			CA 1188502 A	11-06-1985
			DE 3376909 D	07-07-1988
			ES 520139 D	01-06-1984
			ES 8405548 A	16-09-1984
			FR 2522434 A	02-09-1983
			JP 1056399 B	29-11-1989
			JP 1569915 C	10-07-1990
			JP 58161970 A	26-09-1983
			KR 9109192 B	04-11-1991
			ZA 8300621 A	28-12-1983
EP 0087927	A	07-09-1983	US 4826630 A	02-05-1989
			BE 896033 A	25-08-1983
			CA 1188501 A	11-06-1985
			DE 3376910 D	07-07-1988
			ES 520138 D	01-06-1984
			ES 8405547 A	16-09-1984
			FR 2522435 A	02-09-1983
			JP 1056400 B	29-11-1989
			JP 1569917 C	10-07-1990
			JP 58156574 A	17-09-1983
			KR 9200288 B	11-01-1992





Référence du dossier du déposant ou du mandataire B 13177.3 EE	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/00521	Date du dépôt international (jour/mois/année) 02/03/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 03/03/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB G21C7/24		
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent ten/10 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:
 - I ☒ Base du rapport
 - II ☐ Priorité
 - III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
 - IV ☐ Absence d'unité de l'invention
 - V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
 - VI ☐ Certains documents cités
 - VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
 - VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 18/09/2000	Date d'achèvement du présent rapport 03.07.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Maugain, C N° de téléphone +49 89 2399 2199 

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/00521

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-5,7-11,13-16, 21-30	version initiale			
6,6a,12,18-20	reçue(s) avec télécopie du	06/03/2001		
17	reçue(s) le	18/05/2001	avec la lettre du	15/05/2001

Revendications, N°:

1-12	reçue(s) le	04/05/2001	avec la lettre du	03/05/2001
------	-------------	------------	-------------------	------------

Dessins, feuilles:

1/2,2/2	version initiale
---------	------------------

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/00521

de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☒ des revendications, n°s : 13-24
☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :
voir feuille séparée

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-11;12 Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-11;12 Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-12 Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :
voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: EP.A. 0 359 683 et

- D2: WO.A. 94 28556, qui sont à présent cités et résumés dans la description, p.6, l.3.

1.NOUEAUTE

Le document D1, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 décrit (cf. l'abrégié; la description, col.1, l.4-13 et de la l.40 à la col.2, l.50; col.4, l.58-60; col.5, l.4-17 et la revendication 1) un procédé de fabrication d'un matériau absorbant neutronique comprenant du carbure de bore B₄C et du hafnium Hf et le produit obtenu par ce procédé.

L'objet de la revendication 1 se distingue du procédé connu par les caractéristiques de la rev. 1, l.6-17.

L'objet des revendications 1-11 et 12 est donc nouveau selon l'Art. 33 2) du PCT.

2.ACTIVITE INVENTIVE (approche problème-solution)**2.1Problème**

Les problèmes, que se propose de résoudre la présente demande, compte tenu de l'état de la technique considéré par le demandeur dans la description, à savoir les travaux menés sur le carbure de bore B₄C en tant qu'absorbant neutronique sont mentionnés dans la description de la p.3, l.10 à la p.5, l.24 et l'objet de la présente demande est précisé dans la description de la p.5, l.25 à la p.6, l.2. Il s'agit de développer un matériau absorbant neutronique devant présenter, en plus des caractéristiques déjà obtenues dans l'art antérieur indiquées dans la description un module d'Young et un coefficient de dilatation thermique faibles ainsi qu'une conductivité thermique, une ténacité, une résistance à la propagation des fissures et une résistance à l'endommagement élevées.

Le problème technique objectif consistait donc à modifier ou à adapter l'état de la technique illustré par D1 ou D2 en vue d'améliorer les propriétés physiques précitées

du matériau composite.

2.2 Solution

Elle réside dans le procédé de la revendication 1 avec ses étapes I. 6-17 et notamment tel qu'il est caractérisé, I.14-17.

2.3 Evaluation

Aucun des documents accessibles cités dans le rapport de recherche, et en particulier D1 et D2, ne pose le problème objectif posé dans la présente demande, ne décrit ni ne suggère à la personne du métier la combinaison des caractéristiques de la rev. 1, entre autres la caractéristique que le frittage concerne un mélange homogène de poudre de carbure de bore et de poudre de hafnium et notamment la caractéristique de sa partie caractérisante, à savoir que la pression de frittage est appliquée avant que la température du mélange homogène des poudres ait atteint la température de réaction de frittage du mélange. Cette caractéristique confère notamment au matériau composite fabriqué les propriétés physiques améliorées suivantes:

- une densité relative du matériau composite obtenu allant jusqu'à 99% (voir exemple 2, à partir de la p.16; le tableau 1, p.17; p.18, I.1-10 et la figure 1, courbe 6 à comparer avec les courbes 1 et 2);
- un comportement pseudo-plastique et dissipatif (cf.exemple 3, tableau 3 et figure 2, à comparer avec la figure 5 de D2) et
- une plus grande résistance à la propagation des fissures, une plus grande ténacité du matériau et une intégrité géométrique malgré un endommagement majeur /résistance à l'endommagement (cf.exemple 4, à partir de la p.25; p.29, I.1-10, tableau 4 et figure 4).

Les doc. D1 et/ou D2 ne contiennent pas d'enseignement clair incitant ou pouvant inciter la personne du métier, confrontée au problème objectif posé dans la présente demande, à modifier ou à adapter l'état de la technique, que chacun de ces documents est sensé illustrer, pour appliquer la pression de frittage avant que la température du mélange homogène des poudres ait atteint la température de réaction de frittage du mélange.

D2 précise (cf. p.5, I.13-15) que la température et la durée du frittage sont choisies pour obtenir la densité finale voulue supérieure à 90% de la densité théorique. Toutefois, le maximum de densité obtenu dans ce doc. est de 96%(cf. p.6, I.31-34) au lieu de 99% dans la présente demande.

2.4 En conséquence, l'objet de la revendication 1 et de ses revendications directement ou indirectement dépendantes 2-11 et de la revendication indépendante 12 de produit obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1-11 implique une activité inventive au sens de l'article 33 3) PCT.

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

1. L'objet de la revendication 1 ne semble pas correctement , c'est-à-dire étroitement délimité par rapport à l'état de la technique tel qu'il est illustré par le doc. D1 (Règle 6.3 b) PCT).
2. Dans le tableau 3 de la p.24, à droite, il conviendrait de vérifier et si nécessaire de rectifier une éventuelle erreur matérielle dans la rubrique "Allongement à la rupture 10^{-6} Pa".
3. La description n'est pas en accord avec les revendications valables, comme l'exige la règle 5.1.a) iii) PCT.

Observation au titre de l'article 34 2)b) PCT

Suite à une objection soulevée dans la première opinion écrite, le demandeur a modifié les revendications déposées à l'origine.

Les revendications 1-13 telles que déposées à l'origine ont été supprimées; les revendications 14-24 ont été renumérotées 1-11 respectivement et la nouvelle revendication indépendante 12 ayant pour objet un matériau absorbant neutronique comprenant du carbure de bore B_4C et du diborure hafnium HfB_2 trouve son support dans la description telle que déposée à l'origine, p.19, le tableau 2 et p.20, l.3-18 (évolution de la composition chimique du matériau au cours du frittage).

La présente demande avec ses revendications 1-12 satisfait donc aux exigences de l'article 34 2)b) PCT.

résistance à la propagation des fissures et une résistance à l'endommagement élevées.

← Voir page 6 a →

Exposé de l'invention

- 5 La présente invention a précisément pour but de pallier les inconvénients précités et de fournir un matériau absorbant neutronique présentant toutes les caractéristiques requises, notamment pour être utilisé dans des barres de commande d'un réacteur nucléaire.
- 10 Le matériau absorbant neutronique de la présente invention est caractérisé en ce qu'il comprend du carbure de bore et du hafnium, en particulier il peut comprendre du carbure de bore et du diborure de hafnium.
- 15 Selon l'invention, le bore peut représenter au moins 65% environ en atomes du matériau, par exemple environ 72% en atomes du matériau.
- 20 Selon l'invention, le hafnium peut représenter jusqu'à 18% environ en atomes du matériau, par exemple environ 10% en atomes du matériau.
- Selon l'invention, le carbure de bore peut être sous forme de particules ayant un diamètre allant jusqu'à environ 50 μm .
- 25 Selon l'invention, le hafnium peut être sous forme d'agglomérats de borure de hafnium qui ont de préférence une dimension allant jusqu'à 500 μm environ, par exemple allant jusqu'à 250 μm environ.
- 30 Le matériau de la présente invention peut présenter une masse volumique d'environ 2870 à 6800 kg/m^3 , par exemple d'environ 3220 à 5700 kg/m^3 , par exemple de 5165 kg/m^3 ou de 5060 kg/m^3 .

6a

Le document EP-A-0 359 683 décrit une pastille absorbeuse de neutrons et son procédé de fabrication. Il décrit un élément faiblement absorbant obtenu par moulage ou frittage d'un mélange de poudres céramiques
5 (B₄C, HfO₂, Eu₂O₃) et métal (Hf, Eu, Ni, Cr).

Le document WO-A-94/28556 décrit un matériau absorbant neutronique et son procédé de préparation. Le matériau décrit est à base de carbure de bore et peut comprendre du hafnium, en particulier du diborure de
10 hafnium. Le diborure de hafnium représente au plus 40% en volume, de préférence de 20 à 30% en volume.

matériau composite selon l'invention, le comportement en fissuration montre des phénomènes de blocages répétés des fissures, des phénomènes de déflexion des fissures, et des phénomènes de pontage des fissures
5 dans la structure composite du matériau selon l'invention. Il en résulte une résistance à la propagation des fissures et une ténacité du matériau composite de la présente invention supérieure à celle du carbure de bore pur. Ce résultat se traduit aussi
10 par un effet de courbe R mis en évidence pour matériau composite de la présente invention grâce à l'essai de double-torsion.

Un autre avantage selon l'invention a été mis en évidence par des essais de fissuration sous gradient
15 thermique sur des disques échantillons de carbure de bore pur et sur des disques du matériau de la présente invention. Ces essais montrent pour ce matériau un comportement purement fragile à la fissuration et une fissuration intragranulaire instantanée. En effet, le
20 carbure de bore pur ne peut pas résister à un gradient thermique représentatif d'un gradient thermique qui se produit sous irradiation en réacteur à neutrons rapides. Ceci est dû aux contraintes thermo-mécaniques induites par le gradient thermique qui dépasse la
25 résistance à la propagation des fissures du carbure de bore pur et provoque la fragmentation de l'échantillon de carbure de bore pur. Dans le cas du matériau composite de la présente invention, des fissures sont également apparues dans les disques échantillons mais
30 elles sont bloquées grâce à la structure du matériau selon l'invention. Les disques échantillons du matériau

identifié par diffraction des rayons X la composition après frittage du composite.

Pour chaque mélange, on a calculé une densité relative (dr) en % du matériau composite obtenu après frittage, en calculant le rapport de la densité mesurée et de la densité théorique après frittage.

Le tableau 1 suivant regroupe les résultats de cet exemple.

10

Tableau 1

Température de frittage en °C		1000	1200	1300	1400	1800	1900	2000
Mise en pression à la température de frittage et pression de frittage de 60 MPa	dr en %	58	60	61	-	67	-	70
Mise en pression à la température de frittage et pression de frittage de 110 MPa	dr en %	-	65	-	68	-	80	83
Mise en pression à 800°C et pression de frittage de 92 MPa	dr en %	-	68	69	-	85	-	99

Sur la figure 1, on a reporté les valeurs du tableau 1 de manière à construire un graphique de densité relative en % du matériau composite en fonction de la température de frittage pour une mise en pression à la température de frittage et pour une pression de 60 MPa : courbe de référence 2, pour une mise en pression à la température de frittage et pour une pression de frittage de 110 MPa : courbe de référence 4 et enfin pour une mise en pression à basse température à 800°C et pour une pression de frittage de 92 MPa : courbe de référence 6.

Cette figure met en évidence l'influence des paramètres du cycle de frittage ^{et de} ~~sur~~ la température de frittage ^{sur} ~~de~~ d'un mélange de carbure de bore et hafnium selon l'invention.

5 Les résultats de cet exemple montrent de manière générale que la température de mise en pression du mélange peut être essentielle pour l'obtention du composite selon l'invention présentant des densités relatives qui varient entre 80 et 99% de la densité
10 théorique du mélange de départ après frittage réactif.

Différents matériaux composites selon l'invention ont été analysés par diffraction des rayons X. Ces matériaux composites ont été obtenus avec une mise en pression à basse température et une pression de
15 frittage de 92 MPa et pour des températures de frittage croissantes : 1000°C, 1200°C, 1400°C, 1800°C, 1900°C et 2000°C. L'analyse des spectres de diffraction des rayons X nous a permis de suivre l'évolution de la composition chimique du composite selon l'invention en
20 fonction de la température de frittage. Cette analyse nous a permis d'identifier les différentes phases en présence dans le composite selon l'invention afin d'obtenir la composition chimique la plus favorable au meilleur comportement sous irradiation neutronique.

25 Les résultats sont résumés dans le tableau 2 suivant :

Température de frittage en °C	Nature des phases en présence dans le matériau composite selon l'invention
1000	Carbure de bore B_4C Hafnium Hf Monoborure de hafnium HfB Carbure d'Hafnium HfC Diborure de hafnium HfB_2
1200	Carbure de bore B_4C Hafnium Hf Diborure de hafnium HfB_2 Monoborure de hafnium HfB Carbure d'Hafnium HfC Carbone C
1400	Carbure de bore B_4C Diborure de hafnium HfB_2 Monoborure de hafnium HfB Hafnium Hf Carbure d'Hafnium HfC Carbone C
1800	Carbure de bore B_4C Diborure de hafnium HfB_2 Monoborure de hafnium HfB Carbone C traces : Hafnium Hf traces : Carbure d'Hafnium HfC
1900	Carbure de bore B_4C Diborure de hafnium HfB_2 Carbone C traces : Monoborure de hafnium HfB
2000	Carbure de bore B_4C Diborure de hafnium HfB_2 Carbone C

~~Ces résultats montrent notamment qu'il faut
atteindre la température de 1800°C pour obtenir un~~

~~matériau composite associant les avantages d'une phase
carbure de bore et d'une phase diborure de hafnium.~~

Ces résultats montrent de manière générale que, lorsque les conditions de contacts thermiques entre les deux phases carbure de bore et hafnium, au départ, dans le mélange initial des poudres sont celles conformes à la présente invention, il se produit au cours du frittage un ensemble de réactions chimiques impliquant l'évolution de la composition chimique du matériau selon l'invention.

Un autre effet du mode de frittage du matériau composite selon l'invention est la structure qui se forme au cours du frittage. Elle se présente sous la forme d'une matrice de carbure de bore et d'agglomérats d'une phase borure d'hafnium qui confère au matériau une meilleure conductivité thermique et un meilleur comportement en rupture et en fissuration décrits notamment dans les exemples 3 et 4 suivants.

Exemple 3 : Evaluation de la résistance à l'endommagement mécanique d'un matériau composite selon l'invention

La contrainte à rupture est la grandeur macroscopique caractérisant la résistance à la rupture d'un matériau. Il s'agit de la valeur critique de la contrainte maximale calculée dans une éprouvette du matériau étudié. Cette contrainte à rupture dépend de défauts critiques ayant impliqué la rupture de la structure selon la théorie de Griffith.

L'allongement à rupture est la grandeur macroscopique qui représente l'allongement ou

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un matériau absorbant neutronique, ledit matériau étant un matériau composite comprenant du carbure de bore et du hafnium, comprenant
5 les étapes suivantes :
- ajouter à une poudre de carbure de bore, une poudre de hafnium,
 - mélanger la poudre de carbure de bore et la
10 poudre de hafnium de manière à obtenir un mélange homogène, et
 - fritter le mélange homogène à une pression de frittage et à une température suffisantes de manière à obtenir le matériau composite,
- 15 caractérisé en ce que la pression de frittage est appliquée avant que la température du mélange homogène des poudres ait atteint la température de réaction de frittage dudit mélange.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel
20 on ajoute jusqu'à 40% environ en volume de hafnium, le mélange homogène des poudres de carbure de bore et de hafnium représentant 100% en volume.
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel
25 on ajoute 25% environ en volume de hafnium, le mélange homogène des poudres de carbure de bore et de hafnium représentant 100% en volume.
4. Procédé selon l'une quelconque des
30 revendications 1 à 3, dans lequel la poudre de carbure

de bore a une granulométrie allant jusqu'à 50 µm environ.

5. Procédé selon l'une quelconque des
5 revendications 1 à 4, dans lequel la poudre de hafnium a une granulométrie allant jusqu'à 20 µm environ.

6. Procédé selon l'une quelconque des
10 revendications 1 à 4, dans lequel la poudre de hafnium a une granulométrie allant jusqu'à 10 µm environ.

7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le mélange de la poudre de carbure de bore et de hafnium est réalisé par application d'ultrasons à une
15 barbotine comprenant lesdites poudres dispersées dans un liquide de dispersion.

8. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le mélange homogène est fritté sous vide ou dans une
20 atmosphère constituée d'un gaz neutre.

9. Procédé selon la revendication 1 ou 6, dans lequel le mélange homogène est fritté dans un moule en graphite chemisé par une feuille de graphite.

25

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le mélange est fritté à une température de 1800°C à 2100°C environ, sous une pression de 70 à 110 MPa environ pendant une
30 durée de 15 à 90 minutes environ.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le mélange est fritté à une température d'environ 2000°C, sous une pression d'environ 92 MPa pendant une durée d'environ 1
5 heure.

12. Matériau absorbant neutronique comprenant du carbure de bore et du diborure de hafnium obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à
10 11.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année)
30 octobre 2000 (30.10.00)

Demande internationale no
PCT/FR00/00521

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
B 13177.3 EE

Date du dépôt international (jour/mois/année)
02 mars 2000 (02.03.00)

Date de priorité (jour/mois/année)
03 mars 1999 (03.03.99)

Déposant

PROVOT, Bruno etc

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

18 septembre 2000 (18.09.00)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Diana Nissen

no de téléphone: (41-22) 338.83.38